



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 198 57 471 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
G 01 N 27/417
F 02 D 33/00

②1 Aktenzeichen: 198 57 471.1
②2 Anmeldetag: 14. 12. 1998
④3 Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DE 198 57 471 A 1

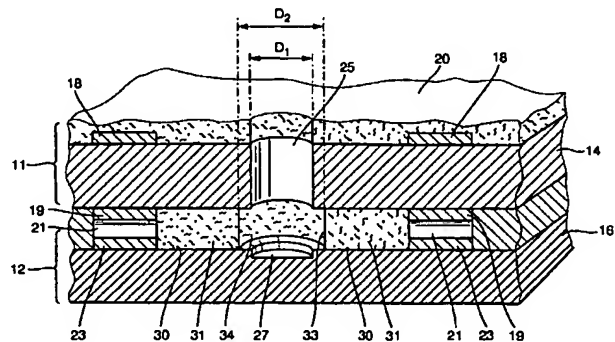
⑦1 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦2 Erfinder:
Jach, Olaf, 71034 Böblingen, DE; Neumann, Harald,
Dr., 71665 Vaihingen, DE; Diehl, Lothar, Dr., 70499
Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Sensorelement für Grenzstromsonden zur Bestimmung des Lambda-Wertes von Gasgemischen und Verfahren zu dessen Herstellung

⑥7 Es wird ein Sensorelement für Grenzstromsonden zur Bestimmung des Lambda-Wertes von Gasgemischen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren vorgeschlagen. Das Sensorelement ist mit auf einer Festelektrolytfolie (14) angeordneten inneren und äußeren Pumpelektroden (18, 19) ausgeführt. Die innere Pumpelektrode (19) ist in einem durch eine Diffusionsbarriere (31) begrenzten Diffusionskanal (30) angeordnet, wobei die Pumpelektrode (19) in Diffusionsrichtung des Gasgemisches hinter der Diffusionsbarriere (31) liegt. Ein Gaszutrittsloch (25) ist im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche der Festelektrolytfolie (14) durch die Festelektrolytfolie (14) hindurch in den Diffusionskanal (30) geführt. Die Diffusionsbarriere (31) ist im Diffusionskanal (30) von der Innenwand des Gaszutrittslochs (25) zurückgesetzt angeordnet. Zur Herstellung des Sensorelements wird ein der Diffusionsbarriere (31) vorgelagerter Raum (34) mit einem Hohlraumbildner gefüllt, der nach dem Sintern des Sensorelements verdampft und dadurch einen Hohlraum im Diffusionskanal (30) ausbildet.



DE 198 57 471 A 1



Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung des Lambda-Wertes von Gasgemischen nach der Gattung des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Sensorelementen nach der Gattung des Anspruchs 8.

Bei Sensorelementen, die nach dem Grenzstromprinzip arbeiten, wird der Diffusionsgrenzstrom bei einer konstanten, an den beiden Elektroden des Sensorelements anliegenden Spannung gemessen. Dieser Diffusionsgrenzstrom ist in einem bei Verbrennungsvorgängen entstehenden Abgas von der Sauerstoffkonzentration solange abhängig, wie die Diffusion des Gases zur sogenannten Pumpelektrode die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion bestimmt. Aufgrund einer vereinfachten und kostengünstigen Herstellungsweise hat sich in der Praxis in den letzten Jahren die Herstellung von Sensorelementen in Keramikfolien- und Siebdrucktechnik als vorteilhaft erwiesen. In einfacher und rationeller Weise lassen sich planare Sensorelemente ausgehend von plättchen- oder folienförmigen sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten, bestehend z. B. aus stabilisiertem Zirkoniumdioxid, herstellen, die beidseitig mit je einer inneren und äußeren Pumpelektrode und mit der zugehörigen Leiterbahn beschichtet werden. Die innere Pumpelektrode befindet sich dabei im Randbereich eines Diffusionskanals, durch den das Meßgas zugeführt wird. Im Diffusionskanal ist eine aus porösem Material gefüllte Diffusionsbarriere ausgebildet, die den Gasdiffusionswiderstand bildet.

Aus der DE-OS 35 43 759 ist ein Sensorelement bekannt, daß eine Pumpzelle und eine Sensorzelle umfaßt, die in übereinanderliegenden Schichtebenen angeordnet sind. Derartige Sensorelemente werden auch als Breitbandsonden bezeichnet, da diese die Sauerstoffkonzentration von einem mageren Kraftstoff/Luftgemisch bis hin zu einem fetten Kraftstoff/Luftgemisch detektieren können. Die innere Pumpelektrode der Pumpzelle und eine Meßelektrode der Sensorzelle sind dabei gegenüberliegend in einem gemeinsamen Meßgasraum angeordnet, der gleichzeitig den Diffusionskanal bildet. In Diffusionsrichtung vor der inneren Pumpelektrode und der Meßelektrode befindet sich im Diffusionskanal eine Diffusionsbarriere. Ein Gaszutrittsloch ist durch die darüberliegenden Festelektrolytfolien und durch die Schichtdicke der Diffusionsbarriere geführt, so daß die innere Zylinderwand der Diffusionsbarriere Teil des Gaszutrittslochs ist.

Die Herstellung der Diffusionsbarriere bei den genannten Sensorelementen geschieht derart, daß eine kreisförmige Siebdruckschicht mit einer mit Porenbildner versetzte Siebdruckpaste aus beispielsweise ZrO_2 den Elektroden vorgelagert auf die entsprechende Festelektrolytfolie aufgebracht wird. In das Zentrum dieser Siebdruckschicht wird nach dem Zusammenlaminierten aller Festelektrolytfolien das Gaszutrittsloch gebohrt, wobei das Gaszutrittsloch zumindest die gesamte Diffusionsbarriere durchstößt. Beim Sintern der zusammenlaminierten Festelektrolytenfolien entsteht dann die poröse Diffusionsbarriere und der der Diffusionsbarriere vorgelagerte hohle Meßgasraum.

Bei der Herstellung des Gaszutrittslochs kommt es aufgrund mangelhafter Bohrparameter (Geschwindigkeit, Abnutzung des Bohrwerkzeugs) dazu, daß das Material der Festelektrolytfolie die Poren an der inneren Zylinderwand der Diffusionsbarriere verschmiert. Dies führt zu einer Verringerung des Gaszutrittsquerschnitts nach dem Sintern, was schließlich eine große Streuung des Diffusionswiderstands bedeutet. Außerdem tritt der Nachteil auf, daß das gebohrte

Gaszutrittsloch vom Mittelpunkt der kreisförmigen Siebdruckschicht der Diffusionsbarriere abweichen kann. Diese Abweichung führt zu einer Verkürzung der Diffusionsstrecke der Diffusionsbarriere und damit zu einer weiteren Änderung des Diffusionswiderstandes. Darüber hinaus führen Verschmutzungen, die sich bevorzugt an der Eintrittsfläche der Diffusionsbarriere anlagern zu einer Veränderung der Sensorkennlinie.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß das Material der Festelektrolytfolien beim Bohren des Gaszutrittslochs nicht die Poren an der inneren Zylinderwand der Diffusionsbarriere verschmieren kann. Dadurch wird der Diffusionswiderstand der Diffusionsbarriere nicht beeinträchtigt. Darüber hinaus hat eine Abweichung der Zentrierung des Gaszutrittslochs nur noch einen Einfluß auf den Diffusionswiderstand der Diffusionsbarriere, wenn die Zentrierung die Differenz zwischen Bohrungsradius und dem inneren Radius der Diffusionsbarriere überschreitet. Außerdem wird durch die zurückgesetzte Innenwand der Diffusionsbarriere diese für Verschmutzungen beim Motor-dauerlauf abgeschattet.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch den Hohlraumbildner ein definierter innerer Durchmesser der Diffusionsbarriere herstellbar ist, der beim Sintern des Sensorelements verdampft und einen Innenraum vor dem Diffusionsloch ausbildet.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung möglich. Als zweckmäßig hat sich herausgestellt, die Diffusionsbarriere etwa 0,1 bis 0,3 mm von der Wand des Gaszutrittslochs zurückgesetzt anzuordnen. Eine zweckmäßige Weiterbildung des Verfahrens besteht darin, den Innenraum vor der Diffusionsbarriere zusammen mit dem Hohlraum des Meßgasraums zu drücken. Wegen der kürzeren Diffusionsstrecke kann außerdem eine flachere Diffusionsbarriere verwendet werden, die sich in weniger Siebdruckschritten rißfrei drücken läßt.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt einen Teil eines Sensorelements im Querschnitt.

Ausführungsbeispiel

Die Figur zeigt eine schematische, stark vergrößerte Darstellung eines Schnittes durch ein Sensorelement, das in Keramikfolien- und Siebdrucktechnik herstellbar ist. Das in der Figur dargestellte Sensorelement ist ein sogenannter Breitbandsensor, der eine nach dem Grenzstromprinzip arbeitende Pumpzelle 11 und eine Meßzelle 12 (Nernst-Zelle) aufweist. Ferner besitzt das Sensorelement einen integrierten Widerstandsheizkörper, der nicht dargestellt ist. Dieser Aufbau stellt jedoch keine Beschränkung der Erfindung auf diese Ausführungsform dar. Die Erfindung ist ebenso bei Pumpzellen ohne Zusammenwirken mit einer Meßzelle anwendbar.

Das in der Figur nur im Ausschnitt dargestellte Sensorelement besteht im wesentlichen aus vier zusammenlaminierten Festelektrolytfolien, von denen nur eine erste Festelektrolytfolie 14 und eine zweite Festelektrolytfolie 16 dargestellt sind. Auf der Festelektrolytfolie 14 befindet sich eine



äußere Pumpelektrode 18 und eine innere Pumpelektrode 19. Über der äußeren Pumpelektrode 18 befindet sich eine poröse Schutzschicht 20. Die innere Pumpelektrode 19 ist ringförmig ausgebildet und befindet sich in einem Meßgasraum 21, in dem der inneren Pumpelektrode 19 gegenüberliegend auf der zweiten Festelektrolytfolie 16 eine Meßelektrode 23 angeordnet ist. Die äußere Pumpelektrode 18 und die innere Pumpelektrode 19 bilden zusammen die Pumpzelle 11. Die Meßelektrode 23 wirkt mit einer nicht dargestellten Referenzelektrode zusammen, die in einem ebenfalls nicht dargestellten Referenzkanal angeordnet und beispielsweise mit der Luft als Referenzatmosphäre in Verbindung steht.

Zwischen der inneren Pumpelektrode 19 und der Meßelektroden 23 erstreckt sich in der Schichtebene zwischen den Festelektrolytfolien 14, 16 ein Diffusionskanal 30. Vor den Elektroden 19, 23 befindet sich im Diffusionskanal 30 eine poröse Diffusionsbarriere 31.

Das Sensorelement hat ferner ein Gaszutrittsloch 25, das zum Diffusionskanal 30 führt und beispielsweise durch die erste Festelektrolytfolie 14 und den Diffusionskanal 30 hindurch bis in die zweite Festelektrolytfolie 16 hinein als Sackloch reicht. Dadurch bildet das Gaszutrittsloch 25 in der zweiten Festelektrolytfolie 16 ein Totvolumen 27 aus, in dem sich im Gasgemisch mitgeführte Partikel ablagern können. Die Diffusionsbarriere 31 ist ringförmig um das Gaszutrittsloch 25 gelegt.

Das Gaszutrittsloch 25 weist einen Durchmesser D1 von beispielsweise 0,4 mm auf. Die ringförmige Diffusionsbarriere 31 begrenzt mit einer inneren Zylinderwand 33 einen zylindrischen Innenraum 34, der einem Innendurchmesser D2 von beispielsweise 0,6 mm aufweist. Damit ist die Zylinderwand 33 der Diffusionsbarriere 31 um 0,1 mm von der Innenwand des Gaszutrittslochs 25 zurückgesetzt. Der radiale Abstand von der Innenwand des Gaszutrittslochs 25 zur Zylinderwand 33 der Diffusionsbarriere 21 kann zwischen 0,10 bis 0,30 mm betragen. Dieser radiale Abstand wird durch das Verhältnis der Durchmesser D1 und D2 eingestellt.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sensorelements werden keramische Folien aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem Zirkoniumdioxid verwendet. Die Folien haben dabei eine Dicke von 0,25 bis 0,30 mm. Die Folien werden mit den Elektroden und den zugehörigen Leiterbahnen beispielsweise in Siebdrucktechnik bedruckt. Die Elektroden und die Leiterbahnen bestehen beispielsweise aus Platin-Cermet. Die Elektroden besitzen eine Dicke von beispielsweise 8 bis 15 μm . Zusätzlich zu den Elektroden 18, 19, 23 und den nicht dargestellten Schichten wird beispielsweise auf die zweite Festelektrolytfolie 16 die Diffusionsbarriere 31 als Ring mit einem Außendurchmesser von beispielsweise 2 mm und einem Innendurchmesser D1 von beispielsweise 0,6 mm gedruckt. Zur Ausbildung des Innenraums 34 wird in die kreisförmige Innenfläche der Diffusionsbarriere 31 eine Hohlrumpfpaste gedruckt. Gleichzeitig mit dem Bedrucken der Innenfläche der Diffusionsbarriere 31 kann die Fläche des späteren Hohlraums des Meßgasraums 21 ebenfalls mit einer Hohlrumpfpaste bedruckt werden. Die Hohlrumpfpasten für den Innenraum 34 und den Hohlraum des Meßgasraums 21 bestehen aus beispielsweise Theobromin, das beim späteren Sinterprozeß ausbrennt bzw. verdampft und dabei die Hohlräume zwischen den Festelektrolytfolien 14, 16 für den Innenraum 34 und den Meßgasraum 21 ausbildet.

Zur Erzeugung der Poren in der Diffusionsbarriere 31 sind ebenfalls Hohlrumbildner in das keramische Material eingelagert, die ebenfalls beim Sintern ausbrennen und da-

bei die offene Porosität erzeugen. Über die Porosität der Diffusionsbarriere 31 wird unter anderem der Diffusionswiderstand eingestellt. Als Material für die Diffusionsbarriere 31 eignet sich beispielsweise das Material der Festelektrolytfolien. Es ist aber genauso möglich, anstelle eines ZrO_2 -Materials Al_2O_3 für die Diffusionsbarriere 31 zu verwenden.

Die fertig bedruckten Festelektrolytfolien werden zusammenlaminiert. Nach dem Laminieren wird durch die erste Festelektrolytfolie 14 hindurch das Gaszutrittsloch 25 beispielsweise mittels konventioneller spangebender Bohrtechnik eingebracht. Dabei wird durch den im Innenraum 34 befindlichen Hohlrumbildner hindurch bis in die angrenzende zweite Festelektrolytfolie 16 hinein gebohrt. Da die Zylinderwand 33 der Diffusionsbarriere 31 zurückgesetzt von dem Bohrdurchmesser D1 ist, berührt der zum Einbringen des Gaszutrittslochs 25 verwendete Bohrer nicht die Diffusionsbarriere 31. Dadurch wird vermieden, daß das Material der Festelektrolytfolie 14 die Poren an der Zylinderwand 33 der Diffusionsbarriere 31 verschmiert bzw. zusetzt. Gleichzeitig gewährleistet der Abstand zwischen der Innenwand des Gaszutrittslochs 25 und der Zylinderwand 33 der Diffusionsbarriere 31, daß für die Einbringung des Diffusionslochs 25 eine Zentriertoleranz geschaffen wird, die bei einem Durchmesser D1 von 0,4 mm und einem Innendurchmesser D2 von 0,6 mm radial 0,1 mm beträgt. Eine Zentriertoleranz von 0,125 mm ergibt sich bei D1 von 0,4 mm und D2 von 0,65 mm.

Patentansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung des Lambda-Wertes von Gasgemischen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit auf einem Festelektrolyten angeordneten inneren und äußeren Pumpelektroden, wobei die innere Pumpelektrode in einem durch eine Diffusionsbarriere begrenzten Diffusionskanal angeordnet ist und wobei ein Gaszutrittsloch im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche der Festelektrolytfolie durch die Festelektrolytfolie hindurch in den Diffusionskanal führt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Diffusionsbarriere (31) von der Innenwand des Gaszutrittslochs (25) zurückgesetzt im Diffusionskanal (30) angeordnet ist.
2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusionsbarriere (31) in Diffusionsrichtung des Gasgemisches im Diffusionskanal (30) ein Raum (34) vorgelagert ist, zu dem das Gaszutrittsloch (25) führt.
3. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (31) etwa um 0,1 bis 0,3 mm von der Wand des Gaszutrittslochs (25) zurückgesetzt ist.
4. Sensorelement nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (31) ringförmig um das Gaszutrittsloch (25) ausgebildet ist.
5. Sensorelement nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (31) einen Innendurchmesser (D2) von 0,5 bis 0,8 mm und das Gaszutrittsloch (25) einen Durchmesser (D1) von 0,3 bis 0,5 mm aufweist.
6. Sensorelement nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Außendurchmesser der ringförmigen Diffusionsbarriere (31) ca. 2 mm beträgt.
7. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (31) in Diffusionsrichtung des Gasgemisches vor der inneren Pumpelektrode (19) angeordnet ist, derart, daß der inneren Pumpelektrode (19) im Diffusionskanal (30) ein Hohl-



raum als Meßgasraum (21) vorgelagert ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Sintern des Sensorelements zur Ausbildung einer Diffusionsbarriere (31) vorgelagerten Raums (34) dieser mit einem Hohlraumbildner ausgefüllt wird, wobei der Hohlraumbildner beim Sintern verdampft. 5

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraumbildner zur Ausbildung des Raumes (34) zusammen mit einem weiteren Hohlraumbildner zur Ausbildung eines weiteren Hohlraumes für den Meßgasraum (21) aufgebracht wird. 10

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -

